

INFLAMMABILITE ET EXPLOSIVITE DES NANOPOUDRES : EFFET-NANO OU NANO-EFFETS ?

VIGNES Alexis ^{1,2}, DUFAUD Olivier ¹, PERRIN Laurent ¹,
BOUILLARD Jacques ², THOMAS Dominique ¹

¹ LSGC Laboratoire des Sciences du Génie Chimique / Nancy-Université / CNRS,
1 rue Grandville B.P. 20451 F-54001 Nancy
03 83 17 53 33, prenom.nom@ensic.inpl-nancy.fr

² INERIS, Parc Technologique ALATA, Verneuil-en-Halatte, France
03 44 55 61 69, prenom.nom@ineris.fr

Résumé :

Cette étude se propose de répondre aux nombreuses interrogations quant à la réactivité particulière développée par les particules nanométriques. En ce qui concerne la sensibilité à l'inflammation des nanoparticules, deux comportements totalement différents ont été observés en fonction de la nature des poudres. Ainsi, les particules de noir de carbone non poreuses voient leur capacité à être oxydées, diminuer avec l'augmentation de la surface spécifique alors que les particules d'aluminium tendent à s'oxyder plus aisément avec une diminution de la taille des particules. Par ailleurs, nous nous attendions à un accroissement de la sensibilité à l'inflammation par étincelle du nuage de poussières avec la diminution de la taille des particules. Dans le cas de nanopoudres peu réactives comme les nanotubes de carbone ou le noir de carbone, de tels phénomènes ne sont pas perceptibles ; mais au contraire, de telles tendances furent identifiées pour des nanopoudres très réactives comme l'aluminium nanométrique pour lequel des énergies minimales d'inflammation inférieures au millijoule ont été obtenues. Cette évolution rend le risque d'inflammation des nanopoudres supérieur à celui de poudres micrométriques et nécessite des procédures de manipulation adaptées. Le risque d'autoinflammation de tels composés a par ailleurs été déterminé.

En ce qui concerne la sévérité des explosions, les noirs de carbone et nanotubes de carbone testés produisent des explosions aussi violentes que celles des noirs de carbone micrométriques, et ce malgré une importante agrégation/agglomération. Dans le cas de l'aluminium nanométrique, on peut donc considérer que la propagation d'une flamme laminaire est essentiellement sous contrôle radiatif, contrairement aux particules micrométriques. Le risque de détonation d'un nuage de nanoparticules d'aluminium semble donc particulièrement élevé. Toutefois, lors des essais réalisés, aucune augmentation dramatique de la sévérité d'explosion n'a été observée. Au contraire, une diminution de la vitesse de la montée en pression a été observée. Par conséquent, il se pourrait que les appareils traditionnels utilisés (notamment la sphère d'explosion de 20 L) ne permettent pas aux phénomènes radiatifs de prendre part significativement à la propagation de la flamme ou tout du moins limitent la radiation. Ce phénomène pourrait participer à la sous-estimation des paramètres de sévérité d'explosion, du moins dans le cas d'un nuage de nanoparticules d'aluminium. Il remet donc en question la validité de la loi cubique utilisée pour le dimensionnement de système de protection (événements, disques de rupture) et impliquerait que les mesures réalisées sur des appareils traditionnels ne seraient alors pas directement extrapolables à d'autres volumes.

Enfin, sur la base des travaux cités précédemment, une réflexion a été menée afin de décrire, d'évaluer et de modéliser les dangers et les risques liés à l'utilisation de nanopoudres sur un poste de travail. Cette démarche a pu être menée à bien grâce à l'utilisation du modèle MADS (Méthodologie d'Analyse des Dysfonctionnements dans les Systèmes) et de la méthode MOSAR (Méthode Organisée Systémique d'Analyse des Risques). Elle a permis de modéliser de façon systémique les flux de danger auxquels peuvent être exposés les salariés. Cette étude a conduit à la mise en place d'actions visant à réduire les risques et les impacts des flux de dangers potentiels relatifs aux nanoparticules via la définition de barrières de prévention, de protection et de mitigation adéquates.

Abstract:

In the industrial and research fields, nanomaterials provides a growing interest and many industrial applications have already been developed in the last years. However, knowledge about the hazards related to these new materials is currently limited. As safe nanomaterial production cannot be permitted without a deeper evaluation of environmental and occupational hazards, hazards related to nanoparticles have to be evaluated. One often thinks about the potential toxicity of nanoparticles. However, dust fire and explosion should not be neglected when the dusts are combustible, which may often be the case. So far, literature studies concerning the evaluation of explosion and flammability risks of powders were essentially carried out on micron-sized materials and do not enable in fact to evaluate fire and explosion risk probabilities and gravities of nanopowders. The main goal of this work is to study explosion and ignition risks related to nanopowders. In particular, the evaluation of the explosion sensitivity and severity of typical nanomaterials has been studied as well as the validity of the existing analytical and methodological tools designed to evaluate dust ignition and explosion hazards. This work also deals with the methodology applied to a plant and to a laboratory in order to define the best safety barriers which were positioned to ensure the best occupational safety level to all workers and evaluate in a good way the ignition and explosion risks related to the use and production of fluffy nanomaterials. This work will certainly help risk engineers concerned about the handling and the production of combustible nanopowders.

Mots clés : explosion de poussières, inflammation, analyse de risques, nanopoudres, agglomération/agrégation, nanotubes de carbone

Keywords : dust explosion, ignition, risk assessment, nanopowders, aggregation, carbon nanotubes

1. Introduction

Face au développement fulgurant des nanomatériaux, l'évaluation des risques ne parvient pas toujours à suivre et de nombreuses interrogations demeurent quant à la réactivité particulière développée par les particules nanométriques.

En effet, au même titre que les poussières traditionnelles (quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres), les poussières nanométriques présentent des risques d'inflammation et d'explosion dès lors qu'elles sont combustibles dans l'air [Eckhoff 2003 ; Abbasi 2007]. Ces accidents (incendie ou explosion), considérés comme majeurs en raison de leur fort potentiel de destruction [Eckhoff 2003 ; Laurent 2003], sont relativement courants : la base de données ARIA du bureau de la direction de la Prévention des Pollutions et des Risques a ainsi recensé entre 1997 et 2005, 95 accidents de silos dont 85 % environ ont donné lieu à un incendie et 110 explosions de différents types de poussières entre 1980 et 2005.

Actuellement, on dispose certes d'outils analytiques et méthodologiques pour évaluer les risques d'inflammation et d'explosion de poussières micrométriques [Proust 2004 ; Petit 2006]. On peut penser que les connaissances disponibles pourront être transposées, qu'il sera possible d'extrapoler les résultats actuels pour les poussières micrométriques aux poussières de taille nanométrique, qu'il sera possible de mesurer de manière effective les caractéristiques d'inflammabilité et d'explosivité des nanoparticules. Toutefois, encore faut-il vérifier ces assertions : en 2005, il n'existait aucune statistique disponible dans le domaine public et un seul test d'explosivité avait été réalisé, sur une poudre d'aluminium nanométrique [HSL 2004].

Plusieurs interrogations générales demeuraient alors : i) la probabilité et la gravité d'une inflammation et d'une explosion de nanopoudres seront-elles différentes ou similaires à celles des poudres de taille micrométrique ? ii) Quelles sont les limites des techniques actuelles pour déterminer les paramètres de sécurité propres aux nanoparticules ? iii) Sera-t-il nécessaire de concevoir de nouveaux appareillages spécifiques aux nanoparticules ? Cet article tentera donc d'apporter des réponses à ces questions [Vignes 2008].

2. Nanomatériaux et méthodes

1.1. Nanopoudres

Les expériences réalisées ont été menées sur trois types de nanopoudres différentes : des noirs de carbone (nous nous limiterons ici au cas du Printex XE2), des nanotubes de carbone multi-parois (NTC) et des nanopoudres d'aluminium (Al, un seul échantillon ici). Ces matériaux ont été choisis à la fois de part leurs caractéristiques physico-chimiques différentes (poudres organiques et métalliques) et leur rayonnement sur le plan économique. Les données granulométriques inhérentes aux échantillons sont regroupées dans le tableau 1. Ces matériaux nous ont été fournis dans le cadre du projet cadre européen NANOSAFE2. Les mesures granulométriques ont été réalisées à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser, en phase liquide. La granulométrie des poudres sera caractérisée ici par leur diamètre médian en volume d_{50} (50 % des particules ont un diamètre inférieur à d_{50}). Les poudres étudiées ont ensuite été visualisées par microscopie électronique à balayage (MEB).

| Diamètres (μm) | d_{50} | d_{MEB} | d_{BET} |
|-----------------------------|----------|------------------|------------------|
| Printex XE2 | 100 | 0,03 | 0,003 |
| NTC | 203 | 0,017 | 0,010 |
| Al | 0,170 | 0,100 | 0,096 |

Tableau 1. Caractéristiques granulométriques des nanopoudres

Les images réalisées au MEB montrent qu'en réalité ces poudres « nanométriques », dont le diamètre élémentaire visualisé est d_{MEB} , sont essentiellement composées d'agglomérats. D'une part, nous pouvons supposer que des agglomérats de nanoparticules qui ont des tailles de l'ordre du micron, ont un comportement différent de celui des nanoparticules. D'autre part, rien ne porte à penser qu'un agglomérat de nanoparticules va avoir le même comportement qu'une particule micrométrique. Ainsi, les nanotubes de carbone étudiés semblent former de larges sphères d'environ 200 μm (à rapprocher du d_{50}) composées en réalité d'un enchevêtrement de nanotubes de carbone dont le diamètre est compris entre 15 nm et 20 nm.

Compte tenu des incertitudes liées à la détermination de la distribution en taille des nanopoudres testées, incertitudes fortement dépendantes de la méthode de dispersion choisie et de la structure des nanopoudres (présence d'agrégats), il est souhaitable de caractériser la réactivité des nanopoudres, non pas par rapport à leur diamètre de Sauter d_{32} ou au diamètre médian d_{50} , mais plutôt par rapport à leur surface spécifique BET (en m^2/g). Cela suppose bien évidemment que, pour un produit donné, le nombre de sites actifs par unité de surface spécifique reste approximativement constant. Nous noterons cependant que le diamètre de Sauter reste assimilable au diamètre BET dans le cas de particules monodispersées.

1.2. Sensibilité à l'inflammation

La sensibilité à l'inflammation d'une poussière est déterminée à l'aide de trois paramètres : l'énergie minimale d'inflammation (EMI), la concentration minimale explosive (CME) et la température minimale d'inflammation (TMI) en couche ou en nuage. En plus de ces critères, la température d'autoinflammation en stockage peut également être déterminée. Seuls trois paramètres seront explicités dans cet article.

L'Energie Minimale d'Inflammation est la plus basse énergie électrique capacitive permettant par décharge d'enflammer facilement un nuage de poussières combustibles-air à pression atmosphérique et à température ambiante. Les mesures se font à l'aide du tube Hartmann modifié (Kühner AG), à l'aide de la norme CEI 1241-2-3.

L'augmentation de la température d'un mélange poussière combustible-air revient à accroître son énergie. Il est donc concevable qu'il existe une valeur de la température pour laquelle la réaction de combustion s'amorce spontanément. Expérimentalement, la TMI est la température minimale de l'atmosphère interne d'un four au contact de laquelle un nuage de poussières combustibles s'enflamme spontanément. L'appareil de mesure retenu est le four vertical Godbert-Greenwald (Chilworth Technology). Les mesures sont réalisées en appliquant la norme internationale CEI 1241-2-1.

Enfin, la détermination de la température critique d'auto-inflammation de stockage (TAI) se fait à l'aide de volumes croissants d'un combustible pulvérulent. En faisant croître le volume des récipients, la température minimale d'auto-inflammation diminue et il est possible en théorie de l'extrapoler jusqu'à un volume de stockage industriel en utilisant le modèle de Frank-Kamnetskii [Bowes 1984]. Par des essais effectués sur plusieurs volumes, une relation température d'auto-inflammation / volume de matière peut être dégagée. Les essais sont conduits en four isotherme à paniers (Chilworth Technology) suivant la norme EN 15188.

1.3. Sévérité de l'explosion

La pression développée par l'explosion d'un nuage de poussières dans une enceinte compacte fermée croît en fonction du temps jusqu'à une valeur maximale P_m . La vitesse maximale de montée en pression $(dP/dt)_m$ est alors atteinte au point d'inflexion. Les maxima de ces valeurs en fonction de la concentration en poussières se nomment respectivement $(dP/dt)_{max}$ et P_{max} . Les essais sont conduits en sphère d'explosion de 20 litres selon la norme internationale ISO 6184/1. Les variations maximales de montée en pression $(dP/dt)_{max}$, mesurées dans des conditions relatives identiques, permettent de classer les poussières en diverses catégories (classes St) en vue de la protection des enceintes par des événements. Enfin, dans une enceinte confinée, alors que la pression maximale d'explosion est pratiquement indépendante du volume, la vitesse maximale de montée en pression est fonction du volume selon une relation dite « loi cubique » [Dahoe 1996] qui permet l'extrapolation des données à des contenants de volumes supérieurs.

3. Des nano-effets...

Dans un premier temps, nous exposerons au travers d'exemples choisis des comportements de nanopoudres ne présentant que peu d'écarts avec les particules micrométriques en terme d'inflammation ou d'explosion. Ces morceaux choisis seront bien entendu à rapprocher des évolutions présentées au paragraphe 4.

3.1 Des inflammations de composés carbonés très traditionnelles

Au titre des noirs de carbone, aucune évolution de l'EMI n'a été observée. Pour ce qui est de la CME, la constance des résultats est cohérente avec la synthèse réalisée par Mannan [Mannan 2005] qui montre que la CME, après avoir diminuée à mesure que la surface spécifique de la poudre augmente, atteint un palier au-delà d'une certaine surface spécifique (~environ 180 m²/g), qui est fonction de la nature du produit considéré.

En ce qui concerne la température d'auto-inflammation des composés carbonés, les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 2. Dans le cas des nanotubes de carbones, les tailles critiques à ne pas dépasser en fonction de la température de stockage ont été extrapolées à partir des résultats expérimentaux (figure 1). Ces courbes sont relativement qualitatives compte tenu des limitations inhérentes à la théorie de Frank-Kamenetskii et des incertitudes expérimentales. Toutefois, il semble que le stockage des nanopoudres considérées présente un risque d'auto-échauffement comparable et même inférieur à des produits courants comme la farine alimentaire de blé possédant un diamètre moyen de 200 µm (tableau 2). Nous pouvons par exemple nous rendre compte que pour les NTC, à une température fixée de 40°C, la taille critique de stockage auquel l'auto-échauffement pourrait se produire est supérieure à 100 m ; ce qui rend ce phénomène improbable (figure 1).

| Echantillons | Température critique d'auto-échauffement (°C) pour les différents volumes de paniers | | | | |
|----------------------|--|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| | 8 cm ³ | 125 cm ³ | 343 cm ³ | 1000 cm ³ | 2744 cm ³ |
| Farine de blé | 217 | 192 | 177 | 167 | - |
| Nanotubes de carbone | 437 | 372 | 347 | 332 | - |
| Printex XE2 | > 300 | | 282 | 267 | 247 |

Tableau 2. Résultats des tests d'auto-échauffement menés sur différentes nanopoudres et la farine

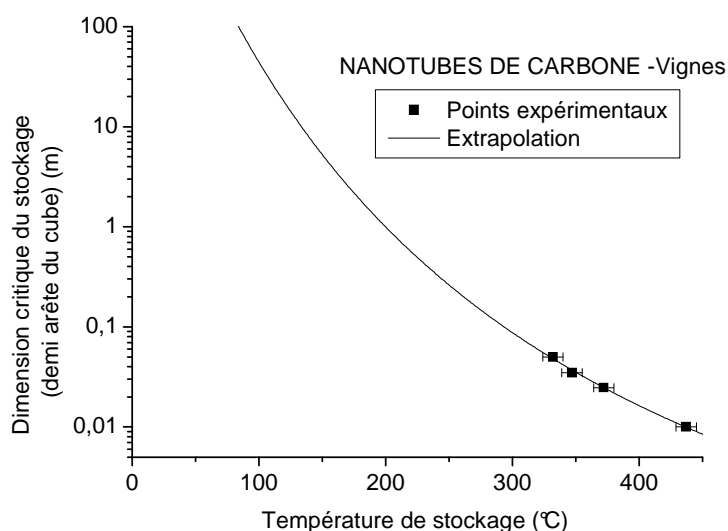


Figure 1. Détermination des tailles critiques à ne pas dépasser en fonction de la température de stockage (extrapolation par la théorie de Frank Kamenetskii)

3.2 Des comportements explosifs en apparence très semblables

En ce qui concerne les composés carbonés (NTC, Printex XE2...), nous avons pu observer que la pression maximale d'explosion P_{\max} augmente progressivement, à mesure que la surface spécifique augmente avant de diminuer légèrement, ou, plus probablement avant d'atteindre un plateau. Un tel comportement a déjà été observé dans le cas de particules de charbon ou encore de produits pulvérulents organiques à faible point de fusion comme la méthylcellulose ou le polyéthylène [Eckhoff 2003]. Les pressions maximales obtenues varient globalement de 6,7 à 7,7 bars relatifs, ce qui est commun pour ce type de composés. De plus, dans le cadre de notre étude, i.e. pour de grandes surfaces spécifiques, la vitesse maximale de montée en pression $(dP/dt)_{\max}$ tend également à diminuer après avoir atteint un maximum aux environs de 450 à 500 bar/s. Rappelons que pour des noirs de carbone micrométriques, des valeurs de $(dP/dt)_{\max}$ proches de 450 bar/s avaient été constatées. Ainsi, les noirs de carbone testés produisent des explosions aussi violentes que du charbon [Petit 2006] avec des sources d'inflammations assez violentes et ce malgré une importante aggrégation/agglomération.

Contrairement aux noirs de carbone, à mesure que la surface spécifique augmente, la sévérité d'explosion de l'aluminium décroît assez fortement après avoir atteint un maximum. Si on considère grossièrement que l'épaisseur de la couche d'alumine est constante quelle que soit la taille des particules, alors le rapport volumique alumine/aluminium tendrait à augmenter, à mesure que la taille des particules diminue. Cela diminuerait par suite la sévérité d'explosion. De plus, ces observations pourraient également s'expliquer par le fait que le système de dispersion ne permet pas une bonne dispersion des nanopoudres qui, sous forme d'agglomérats, pourraient voir leur sévérité d'explosion sous évaluée.

Au vu de la figure 2, il est notable la vitesse de montée en pression augmente lorsque le diamètre médian des particules décroît sur une gamme micrométrique. Les courbes décrivant les explosions de nanoparticules d'aluminium viennent alors s'intercaler entre celles des poudres d'aluminium de 11 et de 27 μm de diamètres. Cette valeur, si elle n'est absolument pas en accord avec le diamètre BET - de l'ordre de 100 nm - correspond à celle identifiée après passage des nanoparticules dans les divers systèmes de dispersion. L'agglomération de ces fines particules est donc un élément à envisager... Toutefois, ce n'est pas le seul !

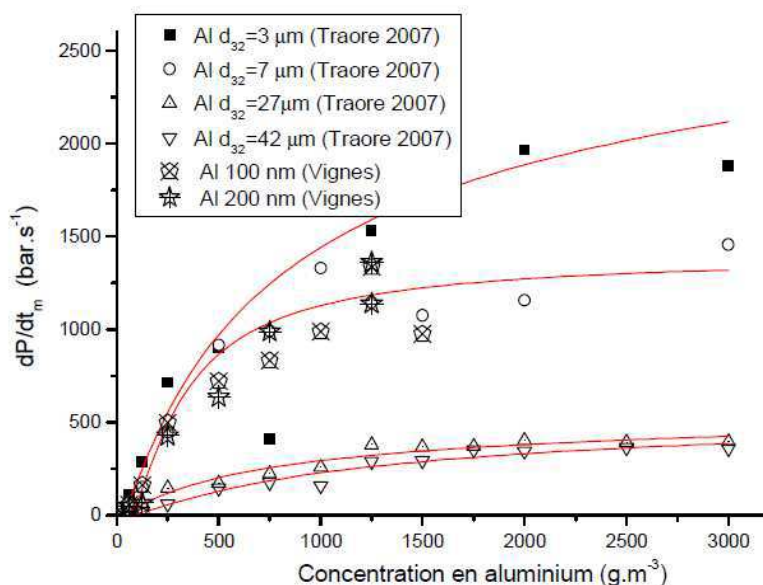


Figure 2. Effet de la taille des particules d'aluminium sur la vitesse maximale de montée en pression lors d'explosions de poussières

4. ou des effets nanos !

4.1. A comportements explosifs spécifiques : tests spécifiques

L'agglomération des nanoparticules n'est en effet pas le seul phénomène à envisager pour expliquer les évolutions présentées dans la partie précédente. Ainsi, cette étude a donc montré que la diminution de la taille des particules induisait une modification du mécanisme de propagation d'une explosion : la flamme pourrait se propager de manière prépondérante par radiation [Proust 2004]. Par conséquent, pour des nanoparticules métalliques faiblement agglomérées, les risques de détonation sont possibles du fait de l'émergence de phénomènes radiatifs régissant la propagation du front de flamme. Lorsque la taille des particules diminue, la propagation du front de flamme n'est donc plus sous l'influence principale de la conduction, ce qui d'après la théorie de Cassel, permet de passer en régime de détonation [Cassel 1963]. Ces analyses et résultats sont en contradiction apparente avec ceux qui sont réalisés dans les appareils standards tels que la sphère de 20 litres (figure 2). L'agglomération joue certainement un rôle quant à la diminution de la sévérité d'explosion mais les modèles (notamment celui de Huang), en bon accord avec les résultats expérimentaux, semblent plutôt montrer que l'évolution observée expérimentalement est principalement due aux effets de parois [Huang 2006]. Enfin, la radiation entraîne un épaississement du front de flamme, ce qui remet en question la validité de la loi cubique : potentiellement, la sévérité d'explosion de nanoparticules mesurée en sphère de 20 L, ne serait alors pas directement extrapolable à d'autres volumes.

4.2. Inflammation des nanopoudres d'aluminium

L'évolution de l'énergie minimale d'inflammation avec la taille des particules a été reportée sur la figure 3. Nous noterons que lorsque ces travaux ont débuté, il n'existait qu'une seule donnée relative à l'EMI d'une nanopoudre d'aluminium [Kwok 2002]. Typiquement, pour des tailles de particules supérieures à

10 μm , l'EMI augmente lorsque la taille des particules augmente. Entre 800 nm et 10 μm , l'EMI semble atteindre un palier. En dessous de 800 nm, l'EMI tend à diminuer avec la taille des particules. L'évolution de l'EMI, pour des diamètres supérieurs à 800 nm, est cohérente avec les observations de différents auteurs [Jacobson 1964 ; Eckhoff 2003 ; Babrauskas 2006 ; Traoré 2007]. Nous retiendrons donc que des énergies minimales d'inflammation inférieures au millijoule ont été obtenues, ce qui rend le risque d'inflammation des nanopoudres supérieur à celui de poudres micrométriques et nécessite des procédures de manipulation adaptées.

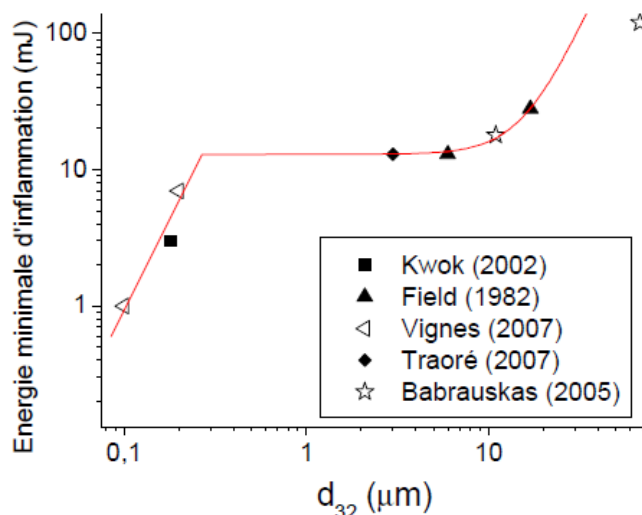


Figure 3. Evolution de l'énergie minimale d'inflammation avec la taille des particules nanométriques d'aluminium

5. Conclusions

En complément de cette évaluation quantitative des risques d'inflammation et d'explosion de nanopoudres, deux analyses de risques liées à l'utilisation et à la production de nanopoudres ont menées. Basés sur la méthode MADS/MOSAR (Méthode Organisée Systémique d'Analyse des Risques), véritable boîte à outils permettant de structurer une analyse de risques, ces applications nous ont permis d'illustrer la démarche adoptée afin d'évaluer les risques d'inflammation et d'explosion d'une installation de production de nanopoudres et de sécuriser au mieux la santé des travailleurs exposés aux nanoparticules. Cette démarche pourra également servir de base à de futures analyses de risques concernant les produits nanostructurés, exercice qui va devenir indispensable et de plus en plus fréquent au vu du contexte économique et réglementaire précédemment exposé [Vignes 2008].

Un exemple d'arbre de défaillance (figure 4), issu de l'application de la méthode MOSAR au laboratoire LSGC, permet d'illustrer le placement des barrières réalisé à partir d'une analyse multicritères prenant en compte entre autre l'efficacité, la disponibilité, la robustesse et la fiabilité de chacune des barrières.

En conclusion, il faut souligner les spécificités des nanoparticules en terme d'inflammation et d'explosion. Leur propension à l'agglomération et la modification des mécanismes de propagation de flamme tendent dans certains cas (nanoparticules d'aluminium notamment) à accroître fortement leur inflammabilité, voire leur explosivité. Ces évolutions n'ont pas été observées pour des composés carbonés. Enfin, certains appareils standards et lois couramment employées pour le dimensionnement de systèmes de protection pourraient également être inappropriés dans le cas de nanoparticules parfaitement monodispersées.

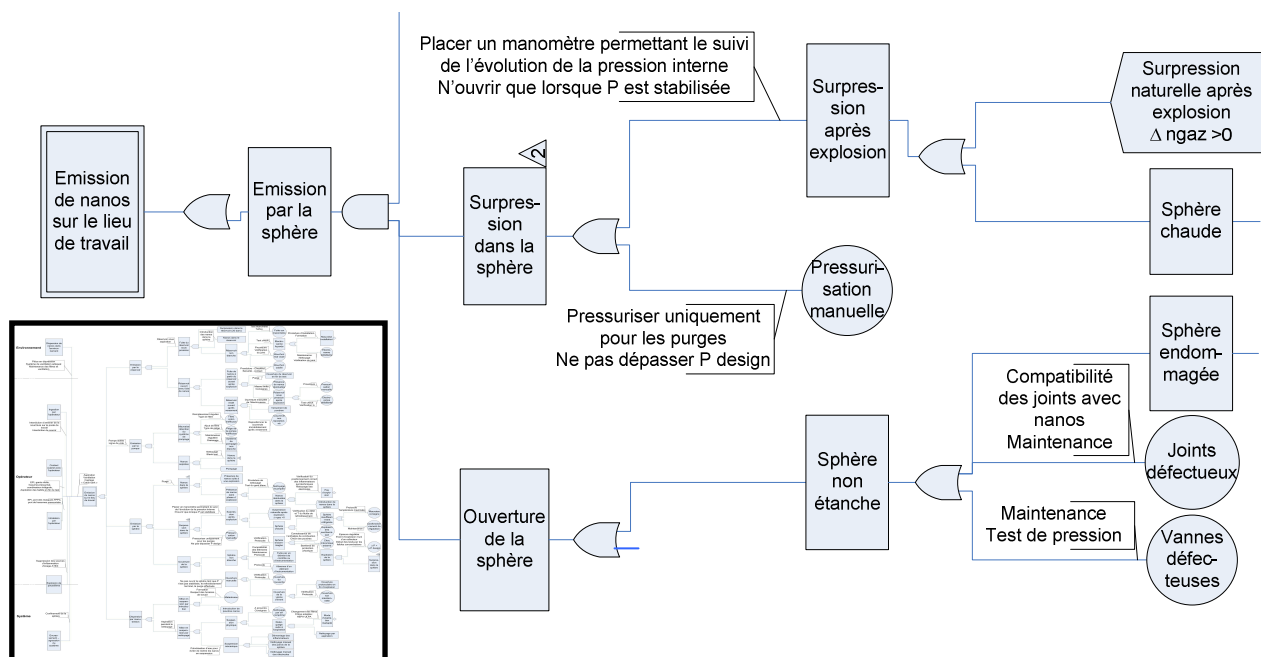


Figure 4. Extrait de l'arbre de défaillance du scénario « flux de nanoparticules lors de l'utilisation de la sphère de 20 litres » et positionnement des barrières de sécurité. En encadré : l'arbre complet.

Remerciements

Nous remercions la Commission Européenne et le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable pour le financement de NANOSAFE2 (projet N° 515843-2).

Références

- [Abbasi] Abbassi, Abbasi. *Dust explosions—Cases, causes, consequences, and control*. Journal of Hazardous Materials, vol.140, pp. 7-44, 2007.
- [Babrauskas] Babrauskas. *Ignition Handbook*. Issaquah WA, USA, Fire Science Publishers, Co-published by the Society of Fire Protection Engineers, 2006.
- [Bowes] Bowes. *Self-heating: evaluating and controlling the hazards*. Elsevier, 1984.
- [Cassel] Cassel. *Some fundamental aspects of dust flames*. Reports of investigations 651, Bureau of Mines, 1963.
- [Dahoe] Dahoe, Zevenbergen, Lemkowitz, Scarlett. *Dust explosions in spherical vessels: The role of flame thickness in the validity of the 'cube-root law'*. Journal of Loss Prevention in the Process Industry, vol.9 (1), pp. 33-44, 1996.
- [Eckhoff] Eckhoff. *Dust explosions in the process industries*, 3rd edition, Amsterdam – Boston – Paris: Gulf Professional Publishing, 2003.
- [HSL] *Literature Review-explosion hazards associated with nanopowders*. HSL/2004/12.2004, Health and safety laboratory, 2004.
- [Huang] Huang, Risha. *Combustion of bimodal nano/micron-sized aluminum particle dust in air*. Colloquium : Heterogeneous Combustion, 2006.

[Jacobson] Jacobson, Cooper, Nagy. *Explosibility of metal powders*. Report of investigation 6516, Bureau of Mines, U.S. Department of the Interior, 1965.

[Kwok] Kwok, Fouchard, Turcotte, Lightfoot, Bowes, Jones. *Characterization of aluminium nanopowder compositions*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, vol.27, pp. 229 – 240, 2002.

[Laurent] Laurent. *Sécurité des Procédés Chimiques - connaissances de base et méthodes d'analyse de risques*. Paris: Tec&Doc, 2003.

[Mannan] Mannan. *Lee's Loss Prevention in the Process Industries*. Oxford, Butterworth Heinemann, 2005.

[Petit] Petit. *Les mélanges explosifs*. ED 944, INRS, 2006.

[Proust] Proust. *Formation-Inflammation-Combustion des atmosphères explosives (ATEX) et effets associés*. Génie des procédés. Nancy, Institut National Polytechnique de Lorraine. HDR : 278, 2004.

[Traore] Traoré. *Explosions de poussières et de mélanges hybrides. Etude paramétriques et relation entre la cinétique de combustion et la violence d'explosion*. Génie des Procédés. Nancy, Nancy Université-INPL. Doctorat, 2007.

[Vignes] Vignes. *Evaluation de l'inflammabilité et de l'explosivité des nanopoudres: une démarche essentielle pour la maîtrise des risques*. Génie des Procédés. Nancy, Université de Nancy-INPL. Doctorat, 2008.

[Vignes] Vignes, Bouillard, Dufaud, Perrin, Thomas. *Explosion risks from nanomaterials*. International Conference on Safe production and use of nanomaterials, Nanosafe 2008, Grenoble, novembre 3-7, 2008.